

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-273472

(43)Date of publication of application : 03.10.2000

(51)Int. CI. C10J 3/46  
B01J 3/00  
B01J 6/00

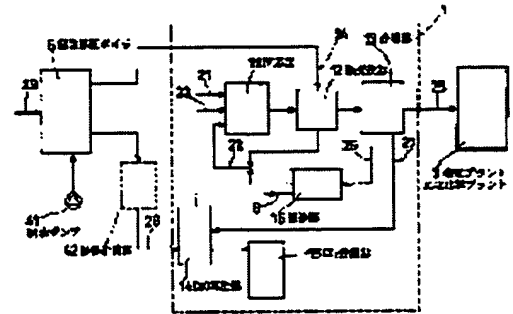
(21)Application number : 11-085198 (71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD  
(22)Date of filing : 29.03.1999 (72)Inventor : KAHATA TATSUO  
GENGO TADASHI  
KOBAYASHI TAKAFURU  
OTA KAZUHIRO

## (54) SUPERCRITICAL WATER AND HEAT SUPPLY SYSTEM

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-supply system for supplying heat required in a large amount for supercritical water and calcining calcium carbonate when using a reaction system as a fuel reformer or raw material reformer in a practical scale.

SOLUTION: In a system for supplying supercritical water 24 and heat 28 to an apparatus for producing hydrogen and methane by fixing carbon dioxide to calcium oxide 23 as calcium carbonate by reacting a carbon-containing solid fuel 21 with supercritical water 22, a device for supplying high temperature supercritical water which supplies supercritical water by heating and a device for supplying heat which supplies heat 2 required to calcine calcium carbonate 27 and regenerate the calcium oxide 23 are installed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

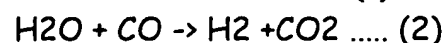
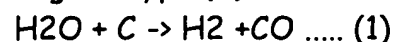
[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention makes the solid fuel and supercritical water containing carbon react in detail about supercritical water and a heat distribution system, and relates to the system which supplies supercritical water and heat at the equipment which manufactures hydrogen and methane by fixing a carbon dioxide to a calcium oxide as a calcium carbonate.

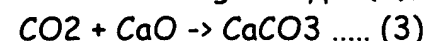
[0002]

[Description of the Prior Art] The solid fuel (henceforth carbon-containing material) containing carbon (C), such as coal, a crude oil, a fuel oil, an oil sand, timber, and a refuse-derived fuel, and water (H<sub>2</sub>O) are made to react, and if water can be thermochemically disassembled using the chemical energy which carbon-containing material has, the gas which uses hydrogen (H<sub>2</sub>) as a principal component can be generated, and it can utilize as industrial use raw material reformers, such as a fuel reformer for a generation of electrical energy, or a chemical processing plant. This reaction is expressed with the water gas-ized reaction of a degree type (1), and the water gas shift reaction of a degree type (2).



However, since the water gas-ized reaction of the above-mentioned formula (1) is a late reaction, it is the usual conditions, and even if it mixes water, carbon-containing material, or a steam and carbon-containing material and makes it contact, a reaction does not progress. Moreover, the water gas shift reaction of the above-mentioned formula (2) will reach and stop at a balance, if the carbon dioxide gas which occurred by the reaction is not always removed from the system of reaction.

[0003] Here, when using hot supercritical water (a supercritical condition is the temperature of 375 degrees C or more, and 22.2 or more MPas of pressures) with very high activity compared with usual water or a usual steam, the rate of the water gas-ized reaction of the above-mentioned formula (1) paid its attention to what will be improved by leaps and bounds. Moreover, by adding the calcium oxide (CaO) which is a carbonic acid absorbent to the above-mentioned supercritical water, the carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) of the right-hand side of the above-mentioned formula (2) is removed by the reaction shown in a degree type (3), and the reaction of the above-mentioned formula (2) can be promoted.

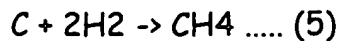


Furthermore, by combining with the reaction of the above-mentioned formula (1), (2), and (3), the reaction of a degree type (4) is produced and a calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) and hydrogen can be

generated.



A part of generated hydrogen reacts with carbon further, for example, it serves as methane (CH<sub>4</sub>) by the reaction of a degree type (5), and can take out the mixed gas of hydrogen and methane as a resultant.



[0004] The above-mentioned calcium carbonate can be continuously reproduced from the system of reaction to a calcium oxide ejection and by heating (calcining) further again. The hydrogen of a large quantity can be generated efficiently and continuously by returning a calcium oxide to the system of reaction again, and carrying out the cyclic use of waste water as a carbonic acid absorbent. Such a manufacture approach of hydrogen and methane is expectable as industrial use raw material reformers, such as fuel reformers for a generation of electrical energy etc., or a chemical processing plant. And since the hydrogen and methane of a high grade can be extremely obtained compared with the equipment which uses, gasifies and reforms air and oxygen for the carbon-containing material to which development has been advanced conventionally, when it is used as a fuel for a generation of electrical energy, improvement in thermal efficiency can be aimed at, and when it is used as an industrial use raw material, reduction of manufacture energy can be aimed at.

[0005] The above-mentioned formula (1) Although the reaction of - (5) is realized theoretically, in order to utilize as the fuel reformer and industrial raw material reformer of the power generating plant of practical use magnitude, or a chemical processing plant, it is necessary to supply a lot of supercritical water to the system of reaction continuously from the outside. Therefore, the approach of adjusting the amount of the water thrown in in a small hermetic container and the amount of heating from the outside like an above-mentioned experiment, and generating little supercritical water in a reaction container by batch processing has the problem that it is not realized on a scale of practical use. Moreover, in operation on practical use magnitude, it is necessary to carry out circulation utilization of the carbon-dioxide absorbent for effective use of a resource, and the formation of the trash minimum. For that purpose, although what is necessary is to heat the generated calcium carbonate to an elevated temperature (preferably 500 degrees C or more) (calcining), to reproduce to a calcium oxide, and just to return to the system of reaction as a carbon-dioxide absorbent again, it is necessary to supply a lot of heat continuously for that purpose.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In case this invention carries out the system of reaction as the fuel reformer or raw material reformer of practical use magnitude, it aims at offering the distribution system of the heat continuous and for calcining of the supercritical water which is needed for a large quantity, and a calcium carbonate.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, the supercritical water and the heat distribution system of this invention In the system which supplies supercritical water and heat to the equipment which manufactures hydrogen and methane by making the solid fuel and supercritical water containing carbon react, and fixing a carbon dioxide to a calcium oxide as a calcium carbonate It is characterized by coming to have the elevated-temperature supercritical water feeder which heats and supplies supercritical pressure water, and the heat feeder which supplies heat required to carry out calcining of the calcium carbonate and reproduce to the above-mentioned

calcium oxide.

[0008] A supercritical pressure boiler can be used as the above-mentioned elevated-temperature supercritical water feeder. The above-mentioned heat feeder can supply heat by obtaining heat from the exhaust gas of a supercritical pressure boiler. The above-mentioned heat feeder can supply heat by obtaining heat from the steam by which temperature up was carried out with the supercritical pressure boiler.

[0009] Here, a supercritical pressure boiler is a facility which uses as a heated fluid the water by which pressure up was carried out with the feed pump more than critical pressure, and carries out temperature up to the temperature according to the application by combustion of a fuel. Since boiler water itself which is a heated fluid is supercritical water, supercritical water can be supplied to said reformer by taking out in the temperature region which the fuel reformer of the power generating plant of practical use magnitude or a chemical processing plant and an industrial raw material reformer require. Moreover, the heat for calcining of a calcium carbonate can be supplied to said reformer using either [ a part of ] the combustion energy of the boiler fuel which is a heat source, or the potential heat of boiler water which is a heated fluid. Thus, according to the system of this invention, according to the demand of said reformer, the supercritical water of an initial complement and the heat for calcining can be supplied continuously. Furthermore, since the degree of freedom is high, the design of a supercritical pressure boiler can respond easily by setting up beforehand the amount of supercritical water required for said reformer, a pressure, temperature, and the heat for calcining, taking them into consideration, designing a supercritical pressure boiler, and manufacturing or converting. That is, according to this invention, both combustion gas and boiler water that are a heating medium have a large temperature region, and the response to the temperature conditions which a fuel reformer or a raw material reformer requires can be made still easier.

[0010] Furthermore, some supercritical water which is the heated fluid of the supercritical pressure boiler which makes it a key objective to supply supercritical water to other applications, such as an object for a generation of electrical energy It branches from the passage and a fuel reformer or a raw material reformer is supplied. On the other hand A part of heat source of a heating medium etc. or heat of a heated fluid is given to a heat feeder, the hot (preferably 500 degrees C or more) gas (typically air) of the temperature suitable for calcining of a calcium carbonate is manufactured, and it is supplied to said reformer. It is not necessary to form a supercritical pressure boiler independently only for said reformer, and, according to this invention, the whole installation cost can be reduced. Furthermore, said reformer side which received the heat for calcining in the form of a hot gas can distribute and sprinkle a calcium carbonate in the hot gas, and it can carry out calcining easily by contacting directly [ with a hot gas ].

[0011]

[Embodiment of the Invention] Below, the gestalt of operation of this invention is explained, referring to an accompanying drawing. in addition, the number of such [ the matter (for example, carbon-containing material, supercritical water, a calcium oxide, etc.) supplied in this description through the line 21 shown all over drawing - 28 grades ] a line 21 - 28 grades -- giving -- nominal \*\*\*\* -- there are things. Generally being displayed as the calcium carbonate 27 in this case means the calcium carbonate supplied through a line 27. In order to give explanation simple, it indicates in this way. Thus, by indicating, it is carrying out that it is easier to be understood for this contractor.

[0012] Drawing 1 shows the block diagram explaining the gestalt of operation of the supercritical

water of this invention, and a heat distribution system. With the gestalt of this operation, as shown in drawing 1, carbon-containing material 21, supercritical water 22, and a calcium oxide 23 are introduced into the reactor 11 of a fuel reformer or the raw material reformer 1. More than critical pressure (22.2MPa), the pressure and temperature in a reactor 11 are considered at 400 degrees C or more from a reaction rate, and are kept desirable at them in 30-60MPa and the range of 650-800 degrees C. Thereby, the reaction of the above-mentioned formula (4) is promoted. Here, the carbon-containing material 21 set as the refining object of a fuel reformer or the raw material reformer 1 is a large concept which says the thing containing the carbon (C) which produces the reaction of the above-mentioned formula (1), and contains biomass, a waste plastic, etc. Preferably, it is the object which mainly uses the reaction of the above-mentioned formula (1) industrially, and there are the fuel which uses carbon as a principal component also in it, for example, coal, a crude oil, a fuel oil, an oil sand, timber, a refuse-derived fuel, etc. Still more preferably, also in it, there is much abundance and the fuel with which the effective use will be called for further in the future, for example, coal, heavy oil, Orimulsion, or its combination exists.

[0013] The resultant generated with the reactor 11 results in a heat exchanger 12. Moreover, supercritical water 24 is supplied to a heat exchanger 12 from the supercritical pressure boiler 4 in the exterior of a fuel reformer or the raw material reformer 1. In a heat exchanger 12, heat exchange is performed between a resultant and supercritical water 24, and supercritical water 24 serves as an elevated temperature further. A resultant results to an eliminator 13 after heat exchange, and supercritical water 24 is introduced to a reactor 11. A resultant is separated into hydrogen and methane 25, water 26, and a calcium carbonate 27 by the eliminator 13. Hydrogen and methane 25 are sent to a power generating plant or a chemical processing plant 3 as a fuel or an industrial use raw material. Moreover, water 26 is sent to a purifier 16 and a calcium carbonate 27 is sent to the CaO regenerator 14, respectively.

[0014] The water 26 separated with the eliminator 13 is a purifier 16, and separates the by-products 8, such as a calcium chloride, a sodium chloride, and a sodium sulfide. The water 26 which separated the by-product 8 joins the supercritical water heated by the above-mentioned heat exchanger 12, and flows back to a reactor 11. Moreover, a by-product 8 is sent to the exterior of a fuel reformer or the raw material reformer 1, and is processed separately (drawing abbreviation). On the other hand, the calcium carbonate 27 separated with the eliminator 13 is the CaO regenerator 14, and generates a calcium oxide 23 by receiving supply of heat 28 from a supercritical pressure boiler 4, and carrying out calcining at an elevated temperature (preferably 500 degrees C or more). The generated calcium oxide 23 flows back to a reactor 11. Moreover, the carbon dioxide generated with the CaO regenerator 24 is sent to CO<sub>2</sub> decollator 15, and is separated and processed.

[0015] A supercritical pressure boiler 5 uses as a heated fluid the water by which pressure up was carried out with the feed pump 41 more than critical pressure, and gives and carries out temperature up of the heat from the heat source 29 of a heating medium etc. After temperature up of the heated fluid is carried out to the temperature region demanded by the fuel reformer or the raw material reformer 1, it is taken out, and it is supplied to the heat exchanger 12 of a fuel reformer or the raw material reformer 1 as supercritical water 24. Moreover, a part of heat of the supercritical water which is the heat source 29 or heated fluid of a heating medium etc. is supplied to the CaO regenerative apparatus 14 as heat 28 for calcining of a calcium carbonate. The heat 28 for calcining of a calcium carbonate is supplied by the format and magnitude of the CaO regenerator 14 in the form of

having been suitable for it. For example, in the case of a mass CaO regenerator, generally, a calcium carbonate is distributed and sprinkled in a hot (preferably 500 degrees C or more) gas (typically air), and it performs calcining by direct contact into a hot gas. Then, a hot gas is utilized as a part of combustion air of a boiler.

[0016] According to the gestalt of operation of drawing 1, according to the demand of a fuel reformer or the raw material reformer 1, the supercritical water 24 of an initial complement and the heat 28 for calcining can be supplied continuously. Moreover, since the degree of freedom is high, the design of a supercritical pressure boiler 5 can respond easily by setting up beforehand the amount of supercritical water 24 required for a fuel reformer or the raw material reformer 1, a pressure, temperature, and the heat 28 for calcining, taking them into consideration, designing a supercritical pressure boiler 5, and manufacturing or converting. Furthermore, both combustion gas and boiler water that are the heating medium of a supercritical pressure boiler 5 have a large temperature region, and the response to the temperature conditions which a fuel reformer or the raw material reformer 1 requires can be made still easier. Moreover, by the above-mentioned heat feeder 42 concerning this invention, in the CaO regenerator 14 of the fuel reformer which received the heat 28 for calcining in the form of a hot gas, or the raw material reformer 1, a calcium carbonate 27 can be distributed and sprinkled in the hot gas, and calcining can be easily carried out by contacting directly [ with a hot gas ].

[0017] Drawing 2 shows the block diagram showing the gestalt of the operation which supplied heat with the exhaust gas of a supercritical pressure boiler about the supercritical water and the heat distribution system of this invention. Although the passage of boiler water in a supercritical pressure boiler 5 (supercritical water) is not shown in drawing, it is constituted by the combination of a heating tube, a header, a crossfire tube, etc. Since the temperature of boiler water rises according to passage, out of the combination of the heating tube which constitutes a supercritical pressure boiler 5, a header, a crossfire tube, etc., boiler water chooses the medium header or crossfire tube 51 of a temperature region which a fuel reformer or the raw material reformer 1 requires, branches boiler water from there, and supplies supercritical water 24 to the heat exchanger 12 of a fuel reformer or the raw material reformer 1. Here, although the supercritical pressure boiler 5 was illustrated, if it is in the case of a supercritical water heater, generally, according to the structure, the header of the temperature which a fuel reformer or the raw material reformer 1 requires, a steam separator, and a crossfire tube are chosen, and from there, the supercritical water which is a heated fluid branches and should just supply supercritical water 24.

[0018] Moreover, as shown in drawing 2, the Guth Guth heat exchanger 52 which is one of the heat feeders is installed in the passage of the combustion gas which is a heating medium. The Guth Guth heat exchanger 52 manufactures a hot (preferably 500 degrees C or more) hot gas (typically air) by heating the gas for calcining which carried out pressure up with the gas circulation blower 53 with the potential heat of the combustion gas of a supercritical pressure boiler 5. By sending this hot gas to the CaO regenerator 14, the heat 28 for calcining of a calcium carbonate is supplied. The gas which contains so much the carbon dioxide which came out of the CaO regenerator 14 is sent to gas and the air heat exchanger 54, after carrying out heat exchange and carrying out heat recovery between the air by which pressure up was carried out with the pressure fan 55, a carbon dioxide is separated and processed with CO2 eliminator 15, and the cyclic use of waste water of the remainder is returned and carried out to the gas circulation blower 53. On the other hand, the air by which heat exchange was

carried out is sent to the air box 56 of a boiler combustor, and is utilized as a part of air for combustion.

[0019] According to the gestalt of this operation, energy efficiency can be raised by making and supplying a hot gas using the heat in the system of a supercritical pressure boiler 5, and collecting the heat of the surplus of the gas after calcining. Furthermore, it is possible to prepare the heat feeder by heat exchange with combustion gas in a supercritical pressure boiler 5, and an installation tooth space can be saved in that case.

[0020] Drawing 3 shows the block diagram showing the gestalt of the operation which supplied heat with the steam of a supercritical pressure boiler about the supercritical water and the heat distribution system of this invention. Like drawing 2, drawing 3 branches boiler water of a supercritical pressure boiler 5 from a medium header or a crossfire tube 51, and supplies supercritical water 24 to the heat exchanger 12 of a fuel reformer or the raw material reformer 1. However, it changes to the Guth Guth heat exchanger 52 of drawing 2 as a heat feeder, and a steam and the gas heat exchanger 58 are installed. A steam and the gas heat exchanger 58 manufacture a hot (preferably 500 degrees C or more) gas (typically air) by heating the gas for calcining which carried out pressure up with the gas circulation blower 53 with the steam taken out from the bleeding header 57 of a supercritical pressure boiler 5. By sending this hot gas to the CaO regenerator 14, the heat 28 for calcining of a calcium carbonate is supplied. Like drawing 2, the gas which contains so much the carbon dioxide which came out of the CaO regenerator 14 is sent to gas and the air heat exchanger 54, heat exchange is carried out between the air by which pressure up was carried out with the pressure fan 55, a carbon dioxide is separated and processed with CO<sub>2</sub> eliminator 15, and the cyclic use of waste water of the remainder is returned and carried out to the gas circulation blower 53 by it. On the other hand, the air by which heat exchange was carried out is sent to the air box 56 of a boiler combustor, and is utilized as a part of air for combustion.

[0021] According to the gestalt of this operation, in addition to the advantage of drawing 1 and the gestalt of operation of two, since heat transfer of a steam is good, a heat feeder can be used as a compact. In addition, as a heat feeder, although drawing 2 explained the Guth Guth heat exchanger and drawing 3 explained the steam and the gas heat exchanger, these are instantiation and are not limited especially. Various kinds of heat feeders according to the class of heat source of the heating medium of a supercritical water heater etc. are applicable.

[0022]

[Effect of the Invention] According to this invention, the heat for calcining of supercritical water and a calcium carbonate can be continuously supplied from a supercritical pressure boiler like [ it is \*\*\*\*\* and ] from the above-mentioned place. It makes it possible to apply and put in practical use the refining reaction which generates hydrogen and methane, making by this the supercritical water which added the calcium oxide react to carbon-containing material, and fixing a carbon dioxide as a calcium carbonate to the fuel reformer and industrial use raw material reformer of a mass power generating plant or a chemical processing plant.

[0023] Moreover, by supplying the heat for calcining of a calcium carbonate continuously, a calcium carbonate is continuously reproduced to a calcium oxide, circulation utilization can be performed as a carbon-dioxide absorbent, and effective use of a resource and trash minimum-ization can be attained. Furthermore, by the continuous renewal process of a calcium carbonate, since the separation recovery of the carbon dioxide can be carried out in a high grade, reduction of the burst size to the



environment of a carbon dioxide can be aimed at. Moreover, improvement in the whole energy efficiency can be aimed at by using the heat in the system of a supercritical pressure boiler for playback of a calcium carbonate.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a block diagram explaining the supercritical water and the heat distribution system of this invention.

[Drawing 2] the supercritical water of this invention and heat distribution system \*\*\*\*\*, and supercritical pressure water -- the exhaust gas of a supercritical pressure boiler -- it is the block diagram showing the gestalt of the supplied operation.

[Drawing 3] the supercritical water of this invention and heat distribution system \*\*\*\*\*, and supercritical pressure water -- the steam of a supercritical pressure boiler -- it is the block diagram showing the gestalt of the supplied operation.

[Description of Notations]

1 Fuel Reformer or Raw Material Reformer

3 Power Generating Plant or Chemical Processing Plant

5 Supercritical Pressure Boiler

8 By-product

11 Reactor

12 Heat Exchanger

13 Eliminator

14 CaO Regenerator

15 CO<sub>2</sub> Decollator

16 Purifier

21 Carbon-containing Material

22 Supercritical Water

23 Calcium Oxide

24 Supercritical Water

25 Hydrogen and Methane

26 Separated Water

27 Calcium Carbonate

28 Heat for Calcining

41 Feed Pump

42 Heat Feeder

51 Medium Header or Crossfire Tube

52 Gas and Air Heat Exchanger

53 Gas Circulation Blower  
54 Gas and Air Heat Exchanger  
55 Pressure Fan  
56 Air Box of Combustor  
57 Bleeding Header  
58 Steam and Gas Heat Exchanger

---

[Translation done.]

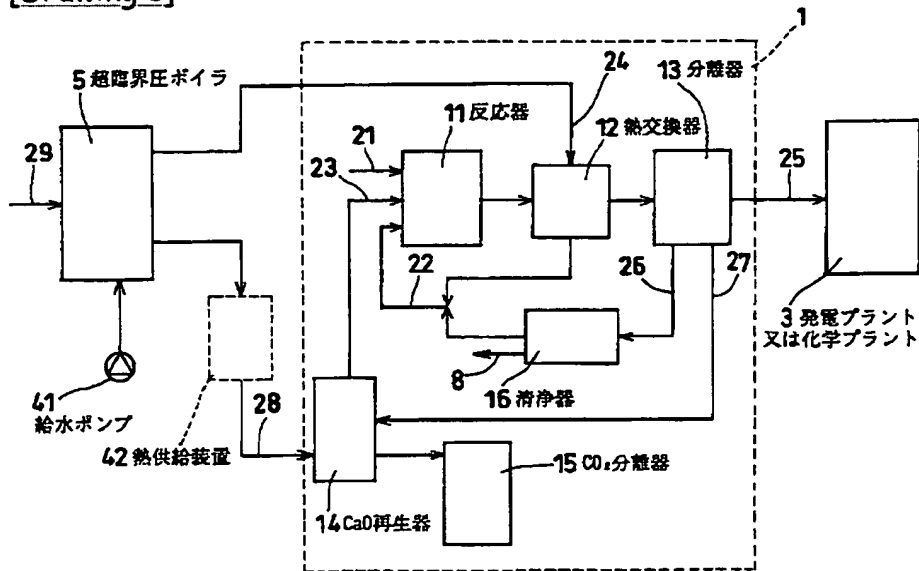
\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

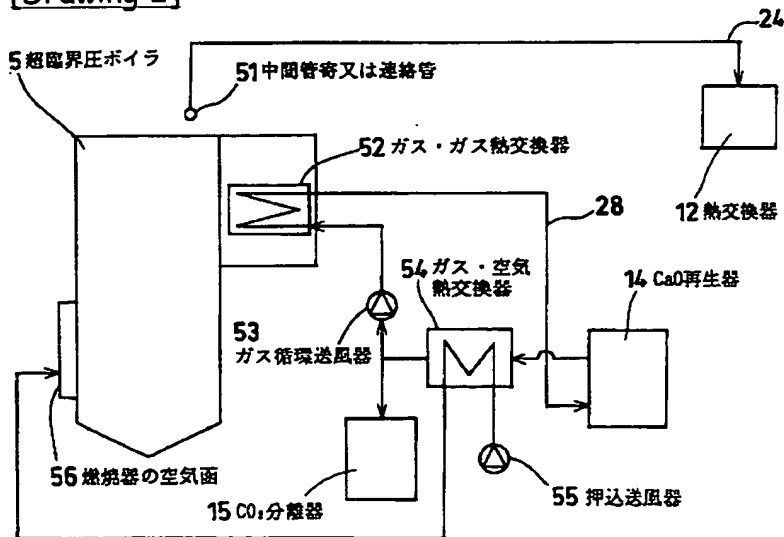
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

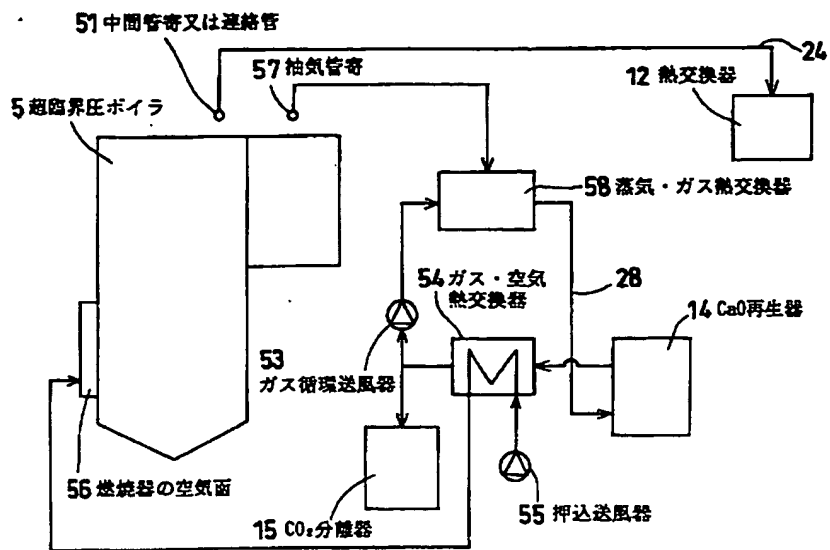
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-273472

(P2000-273472A)

(43) 公開日 平成12年10月3日(2000.10.3)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
C 1 0 J 3/46		C 1 0 J 3/46	C 4 G 0 6 8
B 0 1 J 3/00		B 0 1 J 3/00	A
6/00	1 0 1	6/00	1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-85198

(22) 出願日 平成11年3月29日(1999.3.29)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 加嶋 達雄

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社内

(72) 発明者 玄後 義

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社内

(74) 代理人 100080069

弁理士 奥山 尚男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超臨界水及び熱供給システム

(57) 【要約】

【課題】 反応系を実用規模の燃料改質装置又は原料改質装置として実施する際に、連続的、かつ、多量に必要な超臨界水と炭酸カルシウムのカ焼用の熱の供給システムを提供する。

【解決手段】 炭素を含有する固体燃料21と超臨界水22とを反応させ、酸化カルシウム23に二酸化炭素を炭酸カルシウム27として固定することで水素及びメタン25を製造する装置に、超臨界水24及び熱28を供給するシステムにおいて、超臨界圧水を加熱して供給する高温超臨界水供給装置と、炭酸カルシウム27をカ焼して上記酸化カルシウム23を再生するのに必要な熱28を供給する熱供給装置とを備えてなることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素を含有する固体燃料と超臨界水とを反応させ、酸化カルシウムに二酸化炭素を炭酸カルシウムとして固定することで水素及びメタンを製造する装置に、超臨界水及び熱を供給するシステムにおいて、超臨界圧水を加熱して供給する高温超臨界水供給装置と、炭酸カルシウムをカ焼して酸化カルシウムに再生するのに必要な熱を供給する熱供給装置とを備えてなることを特徴とする超臨界水及び熱供給システム。

【請求項2】 上記高温超臨界水供給装置は、超臨界圧ボイラであることを特徴とする請求項1記載の超臨界水及び熱供給システム。

【請求項3】 上記熱供給装置は、超臨界圧ボイラの排ガスから熱を得ることにより熱を供給することを特徴とする請求項1又は2記載の超臨界水及び熱供給システム。

【請求項4】 上記熱供給装置は、超臨界圧ボイラから排出された蒸気から熱を得ることにより熱を供給することを特徴とする請求項1又は2記載の超臨界水及び熱供給

\* 給システム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超臨界水及び熱供給システムに関し、詳しくは、炭素を含有する固体燃料と超臨界水を反応させ、酸化カルシウムに二酸化炭素を炭酸カルシウムとして固定することで水素及びメタンを製造する装置に超臨界水と熱を供給するシステムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】石炭、原油、重油、オイルサンド、木材、ゴミ固形燃料等の炭素(C)を含有する固体燃料(以下、含炭素物質という)と、水(H<sub>2</sub>O)とを反応させ、含炭素物質の持つ化学エネルギーを利用して、水を熱化学的に分解することができれば、水素(H<sub>2</sub>)を主成分とするガスを生成することができ、発電用の燃料改質装置又は化学プラント等の工業用原料改質装置として活用できる。この反応は、次式(1)の水性ガス化反応、及び次式(2)のシフト反応で表される。



しかし、上記式(1)の水性ガス化反応は遅い反応であるため、通常の条件で、水と含炭素物質、又は水蒸気と含炭素物質を混合、接触させても反応は進まない。また、上記式(2)のシフト反応は、反応により発生した炭酸ガスを反応系から速に取り除かないと平衡に達して止まってしまう。

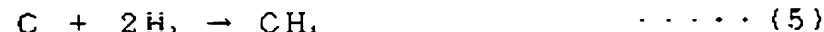
【0003】ここで、通常の水又は水蒸気に比べて活性が極めて高い高温の超臨界水(超臨界状態は、温度37×



さらに、上記式(1)、(2)及び(3)の反応と組合せることによって、次式(4)の反応を生じさせ、炭酸カルシウ



発生した水素の一部がさらに炭素と反応し、例えば、次式(5)の反応によりメタン(CH<sub>4</sub>)となり、反応生



【0004】さらにまた、上記炭酸カルシウムを連続的に反応系から取り出し、加熱(カ焼)することによって酸化カルシウムに再生することができる。酸化カルシウムを再び反応系に戻して、炭酸吸収剤として循環使用することにより、大量の水素を効率的で連続的に発生させることができる。このような水素及びメタンの製造方法は、発電用等の燃料改質装置、又は化学プラント等の工業用原料改質装置として期待できるものである。しか

※5℃以上、圧力22.2MPa以上)を用いれば、上記式(1)の水性ガス化反応の速度が、飛躍的に向上するであろうことに着目した。また、炭酸吸収剤である酸化カルシウム(CaO)を上記超臨界水に加えることによって、次式(3)に示す反応により、上記式(2)の右辺の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)が取り除かれ、上記式(2)の反応を促進することができる。

★ム(CaCO<sub>3</sub>)と水素を生成することができる。

☆成物として水素とメタンの混合ガスを取出すことができる。

【0005】上記式(1)～(5)の反応は理論的に成り立つが、実用規模の発電プラントや化学プラントの燃料改質装置や工業原料改質装置として活用するために、多量の超臨界水を反応系に外部から連続的に供給する必要がある。よって、上述の実験のように、小さな密封容器内に投入する水の量と外部からの加熱量を調整して、バッチ処理により反応容器内に少量の超臨界水を発生させる方法は、実用規模では成り立たないという問題がある。また、実用規模での実施において、炭素の質

置の熱を連続的に供給する必要がある。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、反応系を実用規模の燃料改質装置又は原料改質装置として実施する際に、連続的、かつ、多量に必要な超臨界水と炭酸カルシウムのカ焼用の熱の供給システムを提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の超臨界水及び熱供給システムは、炭素を含む固体燃料と超臨界水とを反応させ、酸化カルシウムに二酸化炭素を炭酸カルシウムとして固定することで水素及びメタンを製造する装置に、超臨界水及び熱を供給するシステムにおいて、超臨界圧水を加熱して供給する高温超臨界水供給装置と、炭酸カルシウムをカ焼して上記酸化カルシウムに再生するのに必要な熱を供給する熱供給装置とを備えてなることを特徴とする。

【0008】上記高温超臨界水供給装置として、超臨界圧ボイラを用いることができる。上記熱供給装置は、超臨界圧ボイラの排ガスから熱を得ることにより熱を供給することができる。上記熱供給装置は、超臨界圧ボイラで昇温された蒸気から熱を得ることにより熱を供給することができる。

【0009】ここで、超臨界圧ボイラは、給水ポンプで臨界圧以上に昇圧された水を被加熱流体とし、燃料の燃焼により、その用途に応じた温度まで昇温する設備である。被加熱流体であるボイラ水そのものが超臨界水であるから、実用規模の発電プラントや化学プラントの燃料改質装置や工業原料改質装置の要求する温度域で取出すことにより、超臨界水を前記改質装置に供給できる。また、熱源であるボイラ燃料の燃焼エネルギー、又は、被加熱流体であるボイラ水の保有熱のいずれかの一部を利用して、炭酸カルシウムのカ焼用の熱を前記改質装置に供給できる。このように、本発明のシステムによれば、前記改質装置の要求に応じて、必要量の超臨界水とカ焼用の熱を連続して供給することができる。さらに、超臨界圧ボイラの設計は自由度が高いため、前記改質装置に必要な超臨界水の量、圧力、温度、およびカ焼用の熱をあらかじめ設定し、それらを考慮して超臨界圧ボイラを設計し、製作あるいは改造することによって、容易に対応することができる。すなわち、本発明によれば、加熱媒体である燃焼ガスとボイラ水は、ともに温度域が広く、燃料改質装置又は原料改質装置の要求する温度条件への対応をさらに容易にすることができる。

【0010】さらに、本発明のシステムは、前記改質装置の

くは500℃以上)の気体(代表的には空気)を製造し、それを前記改質装置に供給する。この発明によれば、超臨界圧ボイラを前記改質装置のみのために単独で設ける必要がなく、全体の設備費を低減できる。さらに、高温の気体の形でカ焼用の熱を受け取った前記改質装置側は、その高温の気体の中に炭酸カルシウムを分散・散布して、高温の気体との直接接触することにより容易にカ焼することができる。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下に、添付図面を参照しながら、本発明の実施の形態を説明する。なお、本明細書中では、図中に示したライン21~28等を通じて供給される物質(例えば、含炭素物質、超臨界水、酸化カルシウム等)に、このようなライン21~28等の番号を付して称呼することがある。この場合、例えば、炭酸カルシウム27と表示されているのは、ライン27を通じて供給される炭酸カルシウムを一般的に意味する。説明を簡略にするためにこのように記載する。このように記載することによって、当業者にとってより理解され易くしている。

【0012】図1は、本発明の超臨界水及び熱供給システムの実施の形態を説明するブロック図を示す。この実施の形態では、図1に示されるように、燃料改質装置又は原料改質装置1の反応器11に、含炭素物質21、超臨界水22、および酸化カルシウム23が導入される。反応器11内の圧力および温度は、臨界圧(22.2MPa)以上、400℃以上に、好ましくは反応速度から考えて、30~60MPa、650~800℃の範囲に保つ。これにより、上記式(4)の反応が促進される。ここで、燃料改質装置又は原料改質装置1の改質対象となる含炭素物質21とは、上記式(1)の反応を生ずる炭素(C)を含むものをいい、バイオマスや廃プラスチック等を含む広い概念である。好ましくは、上記式(1)の反応を工業的に主に利用する対象であり、その中でも炭素を主成分とする燃料、例えば、石炭、原油、重油、オイルサンド、木材、ゴミ固形燃料等がある。さらに好ましくは、その中でも存在量が多く、将来その有効活用が一層求められる燃料、例えば、石炭、重質油、オリマルジョン、またはその組み合わせがある。

【0013】反応器11で生成した反応生成物は熱交換器12に至る。また、燃料改質装置又は原料改質装置1の外部にある超臨界圧ボイラ4から、超臨界水24が熱交換器12に供給される。熱交換器12では、反応生成物と超臨界水24との間で熱交換が行われ、超臨界水24は再び反応器11に供給される。熱交換器12は、反応生成物と超臨界水24との間で熱交換が行われ、超臨界水24は再び反応器11に供給される。



6へ、炭酸カルシウム27はCaO再生器14へそれぞれ送られる。

【0014】分能器13で分離された水26は、消滲器16で、塩化カルシウム、塩化ナトリウム及び酸化ナトリウム等の副生成物8を分離する。副生成物8を分離した水26は、上記熱交換器12で加熱された超臨界水と合流して、反応器11に還流される。また、副生成物8は、燃料改質装置又は原料改質装置1の外部に送られ、別途処理される(図省略)。一方、分能器13で分離された炭酸カルシウム27は、CaO再生器14で、超臨

界圧ボイラ4から熱28の供給を受け、高温(好ましくは500℃以上)でカ焼されることにより、酸化カルシウム23を生成する。生成した酸化カルシウム23は反応器11に還流される。また、CaO再生器24で発生した二酸化炭素は、CO<sub>2</sub>分離装置15に送られ分離・処理される。

【0015】超臨界圧ボイラ5は、給水ポンプ41で臨界圧以上に昇圧された水を被加熱流体とし、加熱媒体等の熱源29から熱を与えて昇温する。被加熱流体は、燃料改質装置又は原料改質装置1で要求される温度域まで昇温されたのち取出され、超臨界水24として、燃料改質装置又は原料改質装置1の熱交換器12へ供給される。また、加熱媒体等の熱源29又は被加熱流体である超臨界水の熱の一部は、炭酸カルシウムのカ焼用の熱28として、CaO再生装置14に供給される。炭酸カルシウムのカ焼用の熱28は、CaO再生器14の形式や規模により、それに適した形で供給される。例えば、大容量のCaO再生器の場合は、一般に高温(好ましくは500℃以上)の気体(代表的には空気)の中に炭酸カルシウムを分散・散布して、高温の気体との直接接触によりカ焼を行なう。その後、高温の気体はボイラの燃焼用空気の一部として活用される。

【0016】図1の実施の形態によれば、燃料改質装置又は原料改質装置1の要求に応じて、必要量の超臨界水24とカ焼用の熱28を連続して供給することができる。また、超臨界圧ボイラ5の設計は自由度が高いため、燃料改質装置又は原料改質装置1に必要な超臨界水24の量、圧力、温度、およびカ焼用の熱28をあらかじめ設定し、それらを考慮して超臨界圧ボイラ5を設計し、製作あるいは改造することによって、容易に対応することができる。さらに、超臨界圧ボイラ5の加熱媒体である燃焼ガスとボイラ水は、ともに温度域が広く、燃料改質装置又は原料改質装置1の要求する温度条件への対応をさらに容易にすることができる。また、本発明にかか

テムについて、超臨界圧ボイラの排ガスによって熱を供給するようにした実施の形態を示すブロック図を示す。超臨界圧ボイラ5内のボイラ水(超臨界水)の流路は、図には示されないが、加熱管、管寄せ、連絡管などの組み合わせにより構成されている。流路に従ってボイラ水の温度は上昇するので、超臨界圧ボイラ5を構成する加熱管、管寄せ、連絡管などの組み合わせの中から、ボイラ水が燃料改質装置又は原料改質装置1の要求する温度域の中間管寄せ又は連絡管51を選んで、そこからボイラ水を分岐して燃料改質装置又は原料改質装置1の熱交換器12に超臨界水24を供給する。ここでは、超臨界圧ボイラ5を例示したが、一般に、超臨界水加熱器の場合にあっては、その構造に応じ、被加熱流体である超臨界水が燃料改質装置又は原料改質装置1の要求する温度の管寄せ、汽水分離器、連絡管を選んで、そこから超臨界水24を分岐して供給すれば良い。

【0018】また、図2に示すように、加熱媒体である燃焼ガスの流路に、熱供給装置の一つであるガス・ガス熱交換器52を設置する。ガス・ガス熱交換器52は、ガス循環送風機53で昇圧したカ焼用のガスを、超臨界圧ボイラ5の燃焼ガスの保有熱により加熱することによって、高温(好ましくは500℃以上)の高温の気体(代表的には空気)を製造する。この高温の気体をCaO再生器14に送ることにより、炭酸カルシウムのカ焼用の熱28を供給する。CaO再生器14を出た二酸化炭素を多量に含むガスは、ガス・空気熱交換器54に送られ、押込送風機55で昇圧された空気との間で熱交換し、熱回収した後、CO<sub>2</sub>分離器15で二酸化炭素を分離・処理し、残りはガス循環送風機53に戻し、循環使用される。一方、熱交換された空気は、ボイラ燃焼器の空気函56に送られ、燃焼用の空気の一部として活用される。

【0019】この実施の形態によれば、超臨界圧ボイラ5の系内の熱を利用して高温の気体を作って供給し、また、カ焼後のガスの余剰の熱を回収することにより、エネルギー効率を高めることができる。さらに、燃焼ガスとの熱交換による熱供給装置を、超臨界圧ボイラ5内に設けることが可能であり、その場合は設置スペースを節約することができる。

【0020】図3は、本発明の超臨界水及び熱供給システムについて、超臨界圧ボイラの蒸気によって熱を供給するようにした実施の形態を示すブロック図を示す。図3は、図2と同様に、超臨界圧ボイラ5のボイラ水を中間管寄せ又は連絡管51から分岐して、超臨界水24を燃料改質装置又は原料改質装置1の熱交換器12に供給する。

(好ましくは500℃以上)の気体(代表的には空気)を製造する。この高温の気体をCaO再生器14に送ることにより、炭酸カルシウムのカ焼用の熱28を供給する。CaO再生器14を出た二酸化炭素を多量に含むガスは、図2と同様に、ガス・空気熱交換器54に送られ、押込送風機55で昇圧された空気との間で熱交換し、CO<sub>2</sub>分離器15で二酸化炭素を分離・処理し、残りはガス循環送風機53に戻し、循環使用される。一方、熱交換された空気は、ボイラ燃焼器の空気函56に送られ、燃焼用の空気の一部として活用される。

【0021】この実施の形態によれば、図1、2の実施の形態の利点に加え、蒸気は熱伝達が良好なので、熱供給装置をコンパクトにすることができる。なお、熱供給装置として、図2ではガス・ガス熱交換器を、図3では蒸気・ガス熱交換器を説明したが、これらは例示であって、特に限定されるものではない。超臨界水加熱器の加熱媒体等の熱源の種類に応じた各種の熱供給装置を適用することができる。

#### 【0022】

【発明の効果】上記したところから明かなように、本発明によれば、超臨界圧ボイラから超臨界水と炭酸カルシウムのカ焼用の熱を連続的に供給することができる。これにより、含炭素物質に酸化カルシウムを添加した超臨界水を反応させ、二酸化炭素を炭酸カルシウムとして固定しつつ水素及びメタンを発生させる改質反応を、大容量の発電プラントや化学プラントの燃料改質装置や工業用原料改質装置へ応用し、実用化することを可能とする。

【0023】また、炭酸カルシウムのカ焼用の熱を連続的に供給することにより、炭酸カルシウムを連続的に酸化カルシウムに再生し、二酸化炭素吸収剤として循環利用ができ、資源の有効活用及び廃棄物極少化を図ることができる。さらに、炭酸カルシウムの連続的再生過程で、二酸化炭素を高純度で分離回収できるので、二酸化炭素の環境への放出量の低減を図ることができる。また、炭酸カルシウムの再生に、超臨界圧ボイラの系内の熱を利用することにより、全体のエネルギー効率の向上を図ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の超臨界水及び熱供給システムを説明するブロック図である。

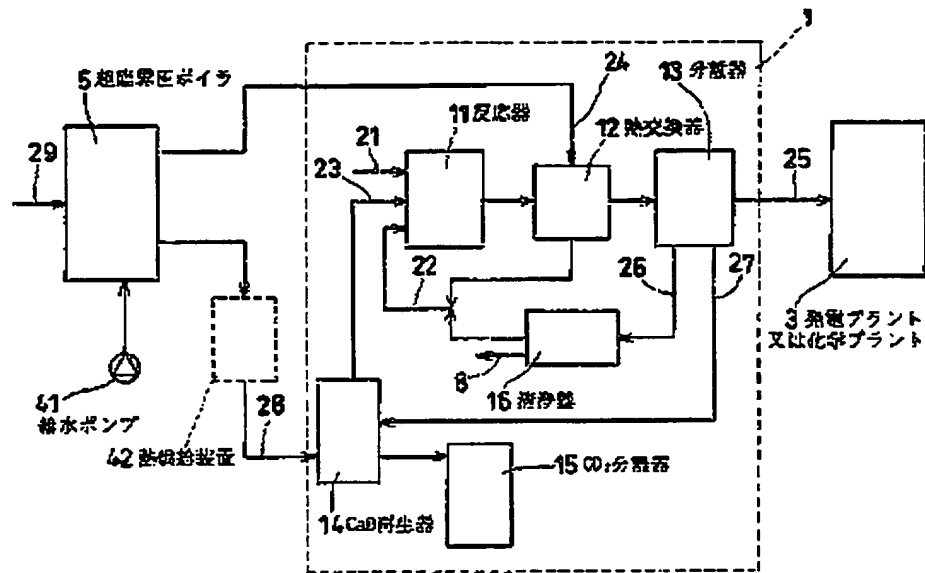
【図2】本発明の超臨界水及び熱供給システムについて、超臨界圧水を超臨界圧ボイラの排ガスによって供給するようにした実施の形態を示すブロック図である。

【図3】本発明の超臨界水及び熱供給システムについて、超臨界圧水を超臨界圧ボイラの蒸気によって供給するようにした実施の形態を示すブロック図である。

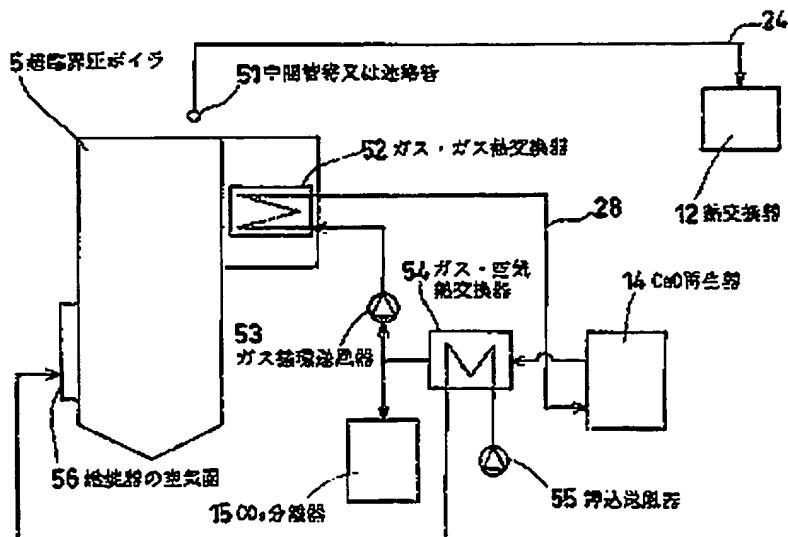
#### 10 【符号の説明】

- 1 燃料改質装置又は原料改質装置
- 3 発電プラント又は化学プラント
- 5 超臨界圧ボイラ
- 8 副生成物
- 11 反応器
- 12 熱交換器
- 13 分離器
- 14 CaO再生器
- 15 CO<sub>2</sub>分離装置
- 16 精溜器
- 21 含炭素物質
- 22 超臨界水
- 23 酸化カルシウム
- 24 超臨界水
- 25 水素とメタン
- 26 分離された水
- 27 炭酸カルシウム
- 28 カ焼用の熱
- 41 給水ポンプ
- 42 熱供給装置
- 51 中間管寄又は連絡管
- 52 ガス・空気熱交換器
- 53 ガス循環送風機
- 54 ガス・空気熱交換器
- 55 押込送風機
- 56 燃焼器の空気函
- 57 排気管寄
- 58 蒸気・ガス熱交換器

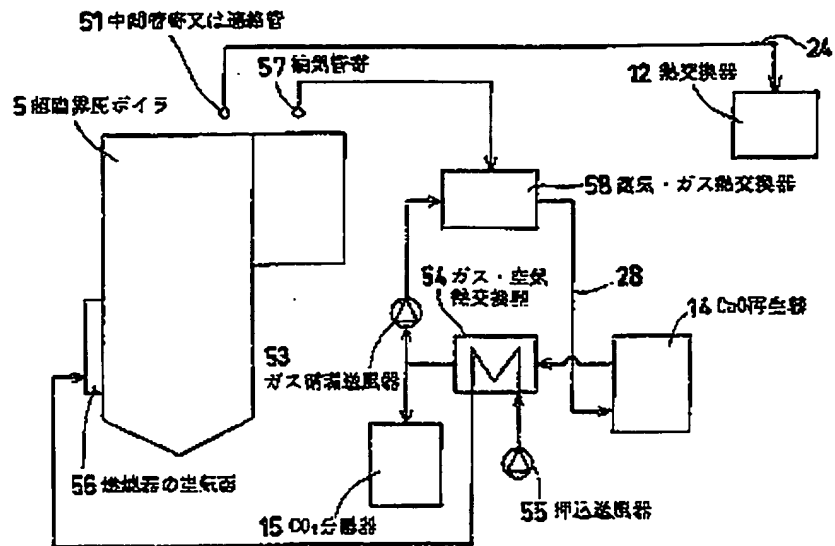
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 小林 敬古  
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工業株式会社内

(72)発明者 太田 一広  
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工業株式会社内

Fターム(参考) 4C058 BA05 BE10 BC01 BC17 BC19  
BD05